

0 7 2 3 9 5 0 -1

На правах рукописи

Мавлюбердинов Азат Рашидович

**ПУСТОТЕЛО-ПОРИСТАЯ СТЕНОВАЯ КЕРАМИКА
НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ**

Специальность: 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2001

Работа выполнена в Казанской государственной архитектурно-строительной академии.

Научные руководители -

**НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ**



доктор технических наук,
член-корр РААСН,
профессор Р.З. Рахимов

кандидат технических наук
доцент М.Г. Габидуллин

Официальные оппоненты -

доктор технических наук,
профессор Н.Г. Чумаченко

кандидат технических наук,
профессор Н.Е. Вороновский

Ведущая организация -

ОАО «Татагропромстрой»

Защита состоится « 10 » декабря 2001 года в 14 часов на заседании диссертационного совета К 212.077.01 в ауд. Б-122 Казанской государственной архитектурно-строительной академии по адресу: 420043, г. Казань, ул. Зеленая, 1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанской государственной архитектурно-строительной академии.

Автореферат разослан « 31 » ОКТАБРЯ 2001 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета К 212.077.01,
кандидат технических наук, доцент

А.М. Сулейманов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Перестройка экономических отношений, стремление к вхождению в мировой, в том числе строительный рынок, и к преодолению экономического кризиса, ресурсо- и энергосбережению, решению экологических проблем привели к необходимости перестройки промышленности строительных материалов, в частности, и подотрасли производства стеновых керамических материалов. Анализ номенклатуры керамических стеновых материалов других технически развитых стран показывает, что она на 60-80 % от общего объема производства представлена пустотело-пористыми изделиями типа «POROTON», «UNIPOR», «THERMOTOK» и других разновидностей со средней плотностью от 600 до 1000 кг/м³, классов по пределу прочности при сжатии от 4 до 28 МПа и теплопроводностью от 0,19 Вт/м*°С и выше. Отечественная промышленность производит 80-90 % полнотелого обыкновенного кирпича от общего объема производства со средней плотностью 1600-1700 кг/м³, который с одной стороны по сравнению с пустотело-пористыми материалами требует для его производства в 2-3 раза больше затрат сырья и энергоресурсов, а с другой - не может быть применен для возведения однослойных ограждающих конструкций зданий по соображениям соответствия их современным требованиям теплозащиты, отображенным в Изменениях № 3 к СНиП II. 3 - 79 **.

В связи с этим, для отечественной кирпичной промышленности актуален переход ее на преимущественный выпуск пустотело-пористых стеновых материалов, что на современном уровне позволяет решать задачи ресурсо- и энергосбережения как при производстве продукции, а также в зданиях с ограждающими конструкциями из них. Эта проблема очевидно должна решаться в каждом регионе России с учетом особенностей местного сырья. В Республике Татарстан из действующих 49 кирпичных заводов пока только на двух ведется освоение производства пустотело-пористых стеновых материалов. Вместе с тем в Постановлении Кабинета Министров Республики Татарстан № 33 от 19.01.1996 г. «Об утверждении Приоритетных направлений структурной перестройки базы строительной индустрии Республики Татарстан в условиях рыночных отношений» поставлена задача перехода заводов на преимущественный выпуск пустотело-пористой стеновой керамики. Решение этой задачи требует изучения возможностей производства таких материалов на основе местного сырья, чему и посвящена настоящая работа.

Целью настоящей работы является разработка на основе распространенных средне-, умеренно- и малопластичных глин месторождений Республики Татарстан научных и технологических предпосылок для организации производства эффективных пустотело-пористых стеновых материалов со средней плотностью 600-1000 кг/м³.

Для достижения поставленной цели потребовалось решение следующих **задач:**

- рассмотреть и проанализировать способы снижения средней плотности пустотелых и пустотело-пористых стеновых изделий в стране и за рубежом,

применяемые при этом корректирующие добавки, способы активации сырья, процессы протекающие в материале при термообработке;

- произвести выбор типовых видов распространенных в РТ средне-, умеренно- и малопластичных кирпичных глин, выгорающих и химических добавок из продукции местных производств;
- разработать основные требования к показателям предела прочности при сжатии, средней плотности черепка пустотело-пористых стеновых материалов марок от 25 до 300 со средней плотностью от 600 до 1000 кг/м³ и пустотностью от 13 до 55 %;
- исследовать составы и свойства типовых глин месторождений РТ и определить их соответствие известным требованиям к глинистому сырью для производства пустотело-пористых стеновых материалов;
- исследовать влияние вида и содержания выгорающих добавок на свойства шихты и черепка на основе глин в исходном состоянии и определить возможность получения и свойства пустотело-пористых стеновых материалов из них;
- исследовать влияние механической активации глин на свойства шихты и черепка и определить возможность получения и свойства пустотело-пористых стеновых материалов на основе механоактивированных глин и выгорающих добавок;
- исследовать влияние химических и выгорающих добавок на свойства шихт на основе механоактивированных глин и выгорающих добавок на свойства шихты и черепка пустотело-пористых стеновых материалов;
- установить механизм изменения свойств черепка на основе механоактивированной глины при введении в шихту химических добавок;
- методами математического регрессионного анализа установить зависимости основных свойств пустотело-пористых стеновых материалов;
- установить зависимости теплопроводности черепка от параметров сырья и состава шихты, а также морозостойкость пустотело-пористых керамических материалов при изменении плотности и состава шихт;
- разработать технологический регламент производства пустотело-пористых стеновых изделий на Казанском комбинате строительных материалов ГУП «Татарстройматериалы».

Научная новизна результатов работы заключается в следующем:

- впервые установлены требуемые показатели средней плотности, пористости и предела прочности при сжатии черепка пустотело-пористых керамических стеновых материалов, соответствующих ГОСТ 530-95, марок от 25 до 300, пустотностью от 13 % до 55 % и средней плотностью от 600 до 1000 кг/м³ и получены уравнения зависимостей требуемых средней плотности и пористости черепка стеновых материалов от их пустотности и средней плотности от 600 до 1000 кг/м³ и требуемого предела прочности при сжатии черепка пустотело-пористых стеновых материалов от их пустотности и марки;
- исследован химический, гранулометрический и минералогический состав типовых распространенных в РТ средне-, умеренно- и малопластичных глин на соот-

ветствие известным требованиям к глинистому сырью для производства пустотело-пористых изделий;

- впервые установлены сравнительные закономерности изменения основных свойств типовых кирпичных (средне-, умеренно- и малопластичных) глин РТ и определены граничные значения максимально возможных дозировок выгорающих добавок в виде шелухи гречихи, древесных опилок и древесной пыли, реализация которых позволяет получать пустотело-пористые изделия с плотностью 600-1000 кг/м³;
- установлены основные принципы снижения плотности черепка при сохранении его прочности для средне-, умеренно- и малопластичных глин РТ;
- на основе результатов исследований методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализов и электронной микроскопии показано, что при механической активации глин и введении в них принятых в работе химических добавок помимо пластифицирующего их действия на шихту изменяется структура пористости, увеличивается содержание стеклофазы в результате флюсующего действия натрийсодержащих компонентов добавок, увеличивается содержание кристаллической фазы расплава черепка, что позволяет увеличивать его прочность до 2-х раз;
- впервые получены математические модели зависимости прочности пористого черепка от содержания и вида выгорающих добавок в шихте на основе различных глин.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

- разработаны технологические предпосылки для организации производства на основе распространенных глин месторождений РТ пустотело-пористых стеновых материалов со средней плотностью 600-1000 кг/м³;
- установлены марки пустотело-пористых стеновых материалов, которые могут быть получены с плотностью от 600 до 1000 кг/м³ на основе типовых распространенных глин месторождений РТ при механоактивации их и введении местных выгорающих и химических добавок;
- разработан технологический регламент на производство пустотело-пористых стеновых материалов на Казанском комбинате строительных материалов ГУП «Татарстройматериалы».

Апробация работы.

По результатам работы опубликовано 14 статей и тезисов докладов конференций, получено положительное решение на выдачу патента на изобретение. Результаты работы докладывались на 13-ти международных, всероссийских и республиканских конференциях и академических чтениях, проходивших с 1997 по 2001 г. в Белгороде, Воронеже, Ижевске, Казани, Новосибирске, Пензе, Ростове-на-Дону, Саранске и Томске.

На защиту выносятся:

- зависимости показателей средней плотности, пористости и прочности черепка пустотело-пористых стеновых керамических материалов от их пустотности, средней плотности и марки;

- результаты исследований типовых распространенных глин месторождений РТ на соответствие их требованиям к глинистому сырью для производства пустотело-пористых изделий;
- зависимости свойств шихты, керамического черепка и стеновых материалов на основе средне-, умеренно- и малопластичных глин от вида и содержания выгорающих добавок, механической активации глины и добавок подмыльного щелока, отхода гальванического производства и их смеси;
- результаты исследований механизма повышения прочности черепка на основе механоактивированной среднепластичной глины с различными добавками;
- математические модели зависимости прочности пористого черепка от содержания и вида выгорающих и химических добавок в шихты на основе глин различной пластичности.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка источников из 128 наименований, а также приложений, изложена на 166 страницах машинописного текста, включая 30 таблиц, 64 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследований, дана краткая характеристика работы.

В первой главе приведен анализ состояния проблемы производства и применения пустотело-пористых керамических материалов. Мировой опыт показывает эффективность таких материалов со средней плотностью 600-1000 кг/м³ с позиций ресурсо- и энергосбережения и на необходимость перевода отечественной промышленности керамических стеновых материалов на преимущественный выпуск аналогичной продукции. Отечественной наукой и практикой созданию таких материалов уделялось чрезвычайно ограниченное внимание.

Проведен анализ известных требований к глинистому сырью для производства эффективной стеновой керамики, показавший их разноречивость и необходимость уточнений. Для получения керамического кирпича и камня со средней плотностью в пределах от 600 до 1000 кг/м³ и марок соответствующих ГОСТ 530-95 необходимо не только обеспечение их пустотности, но и определенной пористости черепка. Придание пористости черепку за счет введения выгорающих добавок или добавок наполнителей из пористых горных пород позволяет значительно снизить теплопроводность пустотело-пористых материалов, однако при этом, как показал анализ известных работ, снижается значительно и прочность черепка и марка стенового материала. В связи с этим при решении задач создания производств пустотело-пористых материалов необходимо одновременно решать задачи и повышения прочности черепка. Задачи повышения прочности керамического черепка решались в работах Бурлакова Г.С., Балкевича В.Я., Габидуллина М.Г., Завадского В.Ф., Канаева В.К., Книгиной В.И., Михайлова А.К., Носкова Е.С., Паничева А.Ю., Рыбьева И.А., Ремизниковой В.И., Сагдатдинова А.А., Толкачева В.М., Хигеровича М.И., Чумаченко Н.Г. и др.

Показано, что повышение прочности черепка может быть достигнуто за счет реализации различных способов активации глин и введения флюсующих, пластифицирующих и других добавок. В ряде работ показано, что повышение прочности керамического черепка достигается за счет увеличения содержания стеклофазы с повышенной степенью кристалличности при введении в шихту калий-, натрий-, хром- и железосодержащих добавок. При этом повышение прочности черепка достигалось до 2-х – 3-х раз при использовании глин различной пластичности от малопластичных до высокопластичных. В отдельных исследованиях, к сожалению не приводится полная характеристика компонентов сырьевой шихты, что не позволяет использовать их результаты без дополнительных испытаний. Кроме того, способы и механизмы повышения прочности черепка не рассматривались с позиций их применения в производстве пустотело-пористой стеновой керамики на основе местного средне-, умеренно- и малопластичного глинистого сырья, выгорающих и химических добавок.

В заключительной части главы сформулированы цели и задачи исследований, вытекающие из приведенного анализа состояния вопроса.

На основании проведенного литературного обзора и его анализа выдвигается рабочая гипотеза - из распространенного средне-, умеренно- и малопластичного местного глинистого сырья Республики Татарстан при механической активации глин и химической модификации сырьевых шихт с выгорающими добавками может быть получена пустотело-пористая стеновая керамика со средней плотностью 600-1000 кг/м³.

Во второй главе описаны объекты и методы исследований. В исследованиях использовалось типичное для РТ среднепластичное, умереннопластичное и малопластичное глинистое сырье, характеристики которого представлены в таблице 1.

Таблица 1

Свойства глинистого сырья, использованного в исследованиях

Параметры глинистого сырья	Месторождения		
	Сарай-Чекурчинское	Шеланговское	Кошаковское
1	2	3	4
Пластичность	Среднепластичная (ч.п. = 17)	Умереннопластичная (ч.п. = 13)	Малопластичная (ч.п. = 7)
Дисперсность, фракция, мм	Низкодисперсная	Низкодисперсная	Низкодисперсная
0,25 – 0,05	3,32	8,19	-
0,05 – 0,01	36,12	37,25	59,15
0,01 – 0,005	11,36	9,32	3,7
0,005 – 0,001	11,06	9,40	10,75
менее 0,001	38,14	35,84	26,4
Огнеупорность	Легкоплавкая ($t_{\text{плавл.}} = 1240^{\circ}\text{C}$)	Легкоплавкая ($t_{\text{плавл.}} = 1300^{\circ}\text{C}$)	Легкоплавкая ($t_{\text{плавл.}} = 1330^{\circ}\text{C}$)

1	2	3	4
Содержание оксидов, %:			
SiO ₂	75,52	73,70	71,22
Al ₂ O ₃	12,15	10,40	10,30
FeO	0,43	0,41	4,42
TiO ₂	0,06	0,08	0,96
CaO	2,94	3,64	3,14
MgO	1,41	-	1,72
K ₂ O	0,59	1,38	2,24
Na ₂ O	1,04	1,64	1,1
Fe ₂ O ₃	0,71	0,82	-
CO ₂	1,47	2,3	-
H ₂ O	2,21	2,08	-
NaO	-	1,85	-
П.п.п.	1,47	1,61	4,9
Карьерная влажность, %	20,5	21,3	20 – 25

В качестве выгорающих добавок использовались побочные продукты местных предприятий РТ - шелуха гречихи, древесные опилки и древесная пыль, гранулометрический состав которых представлен в таблице 2.

Таблица 2

Гранулометрический состав выгорающих добавок

Добавка	Полные остатки в % при размерах отверстий контрольных сит, мм						
	5,0	2,5	1,25	0,63	0,315	0,14	< 0,14
Древесная пыль	-	-	-	2,26	57,6	96,4	100
Древесные опилки	2,5	15,8	29,9	58,9	76,9	86,3	100
Шелуха гречихи	-	78,9	89,7	97,7	100	100	100

На основе данных литературного обзора в качестве химических добавок были отобраны подмыльный щелок (ПЩ) и отход гальванического производства (ОГП).

Подмыльный щелок является вторичным продуктом Казанского химкомбината им. Вахитова, плотностью 1,05-1,2 г/см³. По данным химического анализа имеют следующий состав, мас. %: хлорид натрия – 15; свободная едкая щелочь – 1,2; свободная углекислая сода – 1,5; жирные кислоты – не более 1; остальное – вода.

Отход гальванического производства – побочный продукт КАПО им. С.П. Горбунова (г. Казань), представляющий собой светло-коричневую сметанообразную массу влажностью 40-60 %. ОГП является многотоннажным, при работе предприятия на полную мощность ежедневно в отвалы вывозится до 55 тонн отходов. По данным химического анализа, представленного предприятием, они имеют следующий состав, мас. %: Al₂O₃=37,2; Fe₂O₃=25,65; Cr₂O₃=1,8;

$\text{ZnO}=0,65$; $\text{NiO}=0,5$; $\text{CuO}=0,23$; $\text{CdO}=0,065$; $\text{CaSO}_4=19,1$; $\text{H}_2\text{O}=5,0$; прочие соли = 6,83.

Получение пористого черепка отрабатывалось лабораторно-технологическими испытаниями. Лабораторные образцы изготавливались по технологии, рекомендуемой ВНИИстром им. П.П. Будникова, которая заключалась в следующем. Глину предварительно высушивали до воздушно-сухого состояния и размалывали на лабораторных бегунах марки БЛ-2. Затем компоненты шихты дозировались по объему в специальную емкость, где перемешивались в сухом состоянии, увлажнялись до формовочной влажности, сбивались в валушки и выдерживались в полиэтиленовых мешочках в течение 24-48 часов для равномерного распределения влаги по объему смеси. Из приготовленных смесей формовались контрольные образцы кубики с размером грани 50 мм в металлических формах, которые распалубливались, высушивались и обжигались в лабораторной электропечи сопротивления.

В соответствии с решаемыми в диссертации задачами были использованы как стандартные методы испытаний, так и структурные исследования.

Рентгенофазовый анализ порошкообразных проб осуществлялся на модернизированном дифрактометре ГУР-3, управляемым IBM с использованием медного монохроматизированного излучения с экспозицией 12 сек.

Дифференциально-термический анализ выполнялся на венгерском оптическом дериватографе марки ОД 3425-1500.

Электронно-микроскопические исследования выполнялись на электронном сканирующем микроскопе РЭММА -202 М.

Статистическая обработка результатов экспериментов проводилась в соответствии с известной методикой.

В третьей главе произведены расчеты и установлены требуемые показатели пористости, средней плотности и прочности черепка пустотело-пористых стеновых материалов со средней плотностью от 600 до 1000 кг/м³, соответствующих требованиям ГОСТ 530-95 и имеющих пустотность от 13 до 55 %. Показано, что в зависимости от пустотности стеновых материалов от 13 до 55 % и в зависимости от их марки от 25 до 300 и средней плотности от 1000 до 600 кг/м³ требуемые средняя плотность, пористость и прочность черепка в них должны быть в пределах соответственно: от 1900 до 690 кг/м³; от 0 % до 63,7 % и от 2,825 до 46,5 МПа. Требуемая прочность черепка в образцах 50x50x50 мм должна быть в пределах от 4 до 77,5 МПа. Математическая обработка расчетных данных позволила получить уравнения регрессии, описывающие зависимости: средней плотности черепка (Y_1) от пустотности (X_1) и средней плотности пустотело-пористого материала (X_2); пористости черепка (Y_2) от пустотности (X_1) и средней плотности пустотело-пористого материала (X_2); предела прочности при сжатии черепка (Y_3) от пустотности (X_1) и марки кирпича и камня по прочности (X_3), которые имеют следующий вид:

$$Y_1 = -406,468 + 15,139 X_1 + 1,386 X_2 \quad (1)$$

$$Y_2 = 86,696 + 0,947 X_1 - 0,042 X_2 - 0,15 X_1^2 - 0,001 X_1 X_2 \quad (2)$$

$$Y_3 = -0,326 + 0,015 X_1 + 0,101 X_3 + 0,001 X_1 X_3 \quad (3)$$

Максимальный процент ошибок в полученных уравнениях (1), (2) и (3) составляют соответственно 1,1; 2,63 и 8,9 %, что говорит об адекватности полученных уравнений.

В четвертой главе изложены данные изучения составов и свойства отобранных проб местных средне-, умеренно- и малопластичных глин РТ и результат исследования влияния выгорающих добавок на свойства шихты и керамического черепка на его основе.

С целью выявления пригодности исследуемых глин для производства пустотело-пористых керамических изделий на отобранных пробах глин методами РФА и ДТА были уточнены данные минералогического состава.

Показано, что по пластичности, содержанию SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$, CaO , MgO , R_2O и п.п.п, содержанию монтмориллонита и гидрослюд все три типа исследуемых глин удовлетворяют требованиям, предъявленным к сырью для получения пустотелых стеновых изделий, а по содержанию Fe_2O_3 , гранулометрическому составу и содержанию каолинита ни одна из трех исследуемых глин этим требованиям не удовлетворяет.

Для снижения средней плотности черепка и стеновых изделий в состав шихт на основе средне-, умеренно- и малопластичных глин вводили выгорающие добавки - шелуху гречихи, древесные опилки и древесную пыль в количестве от 0 до 60 % с определенным шагом. На контрольных образцах исследовалось влияние вида и содержания вышеуказанных добавок на изменение пластичности шихты, показателя усадки, среднюю плотность, прочность при сжатии и пористость черепка.

Установлено, что для получения изделий с пористым черепком в шихту с сохранением ее числа пластичности до показателя 7 на основе принятых при исследованиях глин можно вводить выгорающие добавки в среднепластичную Сарай-Чекурчинскую глину – в виде шелухи гречихи в количестве до 56, древесных опилок – 50 и древесной пыли – 40; в умереннопластичную Шеланговскую глину шелухи гречихи, древесных опилок и древесной пыли – до 43, 34 и 25 соответственно, а в малопластичную Кошаковскую глину – количество добавок 0. С увеличением количества выгорающей добавки общая пористость черепка увеличивается на каждый процент добавки на 0,4-0,5 %, причем доля закрытых пор возрастает со снижением числа пластичности глин.

Экспериментально доказано, что общая усадка черепка зависит от вида добавки и уменьшается на величину от 10 – 24 до 35-100 % с увеличением содержания выгорающих добавок от 10 до 25-60 %. При этом на каждый процент увеличения содержания выгорающей добавки снижение общей усадки происходит в зависимости от типа глины и добавки на величину от 0,12 до 0,25 %. По степени влияния на уменьшение общей усадки черепка в зависимости от содержания добавки распределяют в ряд по убывающей древесная пыль - древесные опилки – шелуха гречихи.

Показано, что средняя плотность черепка на основе среднепластичной глины меняется от 1950 до 1160-1200 кг/м^3 при введении различных выгорающих добавок от 0 до предельных значений по содержанию, при которых число пластичности шихты равно 7. Средняя плотность черепка на основе умеренно-

пластичной глины при этих же требованиях к пластичности шихты с увеличением количества добавок меняется от 1920 до 1350-1400 кг/м³, а средняя плотность черепка на основе малопластичной глины с содержанием добавок от 0 до предельных значений по содержанию при которых число пластичности составляет значение 5 меняется в пределах от 1800 до 1440-1530 кг/м³.

Выявлено, что общая пористость черепка на основе различных глин увеличивается на каждый процент увеличения выгорающей добавки на 0,4-0,5 % в зависимости от вида добавки.

Показано, что на исследованных неактивированных глинах с выгорающими добавками возможно получение пустотело-пористых изделий из среднепластичной глины со средней плотностью от 990 до 630 кг/м³ марок только 50 и 40 при пустотности от 36 до 55 %; из умереннопластичной Шеланговской глины со средней плотностью от 986 до 781 только марок 50 и 40 при пустотности от 36 до 45%; их малопластичной Кошачковской глины со средней плотностью от 941 до 853 кг/м³ только марки 40 при пустотности от 36 до 42 %.

В пятой главе изложены результаты исследования влияния механической активации глин, выгорающих и химических добавок на свойства шихты и керамического черепка на их основе. Механическая активация производилась помолом подсушенной до воздушно-сухого состояния глины на лабораторных бегунах БЛ-2 в течение 30 минут. Возросшая при этом пластичность глин позволяет вводить большее количество выгорающих добавок (табл. 3). Введение добавок подмыльного щелока, гальванического отхода и их смеси, благодаря пластифицирующему их действию на свойства шихты позволяет увеличить количество водимых выгорающих добавок еще в большем объеме (табл.3).

Таблица 3

Количество выгорающих добавок, которое может быть введено в сырьевую шихту с обеспечением числа пластичности 7

Разновидность глин	Вид и количество добавок		
	Шелуха гречихи	Древесные опилки	Древесная пыль
1	2	3	4
Неактивированная			
Среднепластичная	56	50	40
Умереннопластичная	43	34	25
Малопластичная	0	0	0
Механоактивированная			
Среднепластичная	64	60	50
Умереннопластичная	60	52	43
Малопластичная	39	33	26
Шихта на основе механоактивированной глины с комплексной химической добавкой (ОГП+ПЩ)			
Среднепластичная	67	64	54
Умереннопластичная	64	60	51
Малопластичная	44	39	31

Результаты проведенных исследований влияния механической активации глин позволили установить следующее:

- прочность при сжатии керамических образцов на механоактивированной шихте на основе всех типов исследованных глин и выгорающих добавок на величину от 24 до 88 % в зависимости от вида глин, выгорающих добавок и их содержания;
- чем выше содержание добавок, тем выше прочность черепка на механоактивированных глинах по сравнению с прочностью черепка на неактивированных глинах;
- прочность образцов керамического черепка на основе механоактивированных глин при повышенном содержании выгорающих добавок тем выше, чем ниже пластичность исходных неактивированных глин.

Установлено, что на основе механоактивированных глин обыкновенный глиняный кирпич может быть получен соответственно марок – среднепластичной Сарай-Чекурчинской – М 200, умереннопластичной Шеланговской – М 175, малопластичной Кошаковской – М 150. Пустотелые и пустотело-пористые стеновые материалы на основе механоактивированных глин могут быть получены: на основе среднепластичной Сарай-Чекурчинской глины марки 100 со средней плотностью 887 кг/м^3 при пустотности 55 %, марок 75 при пустотности 36 и 42 % со средней плотностью от 998 до 797 кг/м^3 , марок 50 пустотностью 20 – 55 % со средней плотностью от 992 до 693 кг/м^3 ; на основе умереннопластичной Шеланговской глины марок 75 пустотностью 42 – 55 % со средней плотностью от 998 до 833 кг/м^3 , марок 50 пустотностью от 36 до 55 % со средней плотностью от 998 до 725 кг/м^3 ; на основе малопластичной Кошаковской глины марок 75 пустотностью 42 % и средней плотностью 992 кг/м^3 , марок 50 пустотностью 29 – 55 % со средней плотностью от 937 до 698 кг/м^3 .

Химическая активация с целью повышения прочности черепка производилась путем введения в шихту на механоактивированной глине добавок ОГП и ПЩ, а также их смеси в оптимальном соотношении, равном 1 : 2, определенном экспериментально. Химические добавки вводились в шихты в количестве от 0 до 3 % с шагом 0,5 %. Установлено оптимальное количество комплексной добавки. Для среднепластичной глины оно находится в пределах 1,2– 2,25 % (рис. 1); умереннопластичной 1,0 – 2,25 и малопластичной 1,0 – 2,0 % (табл. 4 и 5). Прочность черепка в зависимости от вида глин и выгорающих добавок увеличивается на 20–44 %, причем наилучшим образом себя зарекомендовала комплексная добавка, состоящая из ОГП и ПЩ. Установлены математические зависимости, описывающие характер изменения прочности пористого черепка от количества и вида химической добавки.

Показано, что пористый черепок, изготовленный на основе механоактивированных глин с комплексной химической добавкой имеет прочностные показатели на 30–40 % выше по сравнению с черепком из механоактивированных глин, а по сравнению с черепком на основе неактивированных глин выше до 120 %. Выявлено, что прочность пористого черепка из механоактивированных глин с добавкой (ОГП + ПЩ) при повышенном содержании выгорающих добавок тем выше, чем ниже пластичность глин.

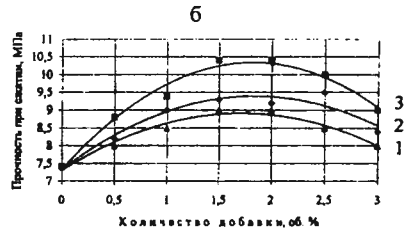
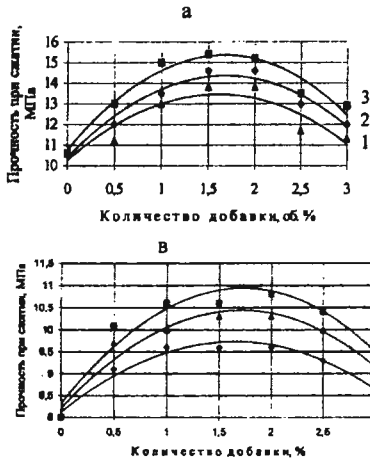


Рис. 1. Влияние количества и вида химической добавки на прочность систем: «Глина среднепластичная Сарай-Чекурчинская + шелуха гречихи» (а), «Глина среднепластичная Сарай-Чекурчинская + древесные опилки» (б), «Глина среднепластичная Сарай-Чекурчинская + древесная пыль» (в): 1 – ПЩ; 2 – ОГП; 3 – ОГП + ПЩ

Таблица 4

Влияние химических добавок на прочность пористого черепка на основе механоактивированной умереннопластичной Шеланговской глины

№ п/п	Наименование добавок	Прочность пористого черепка (МПа) при количестве добавки, %						
		0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Глина умереннопластичная Шеланговская + шелуха гречихи								
1	ПЩ	6,8	7,5	8,5	8,7	8,5	7,7	7,2
2	ОГП	6,8	7,5	8,5	9,1	9,1	8,0	7,7
3	ОГП + ПЩ	6,8	7,7	9,0	9,5	8,8	8,5	8,2
Глина умереннопластичная Шеланговская + древесные опилки								
4	ПЩ	5,9	6,3	6,9	7,3	7,3	7,0	6,0
5	ОГП	5,9	6,5	7,2	7,5	7,5	7,4	6,4
6	ОГП + ПЩ	5,9	6,6	7,2	7,7	7,7	7,3	6,7
Глина умереннопластичная Шеланговская + древесная пыль								
7	ПЩ	5,7	6,6	7,0	7,0	7,0	6,5	6,1
8	ОГП	5,7	6,9	7,3	7,3	7,3	6,8	6,3
9	ОГП + ПЩ	5,7	7,4	7,6	7,6	7,2	6,8	6,6

Таблица 5

Влияние химических добавок на прочность пористого черепка на основе механоактивированной малопластичной Кошачковской глины

№ п/п	Наименование добавок	Прочность пористого черепка (МПа) при количестве добавки, %						
		0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Глина малопластичная Кошачковская + шелуха гречихи								
1	ПЩ	6,8	7,5	8,5	8,7	8,5	7,7	7,2
2	ОГП	6,8	7,5	8,5	9,1	9,1	8,0	7,7
3	ОГП + ПЩ	6,8	7,7	9,0	9,5	8,8	8,5	8,2
Глина малопластичная Кошачковская + древесные опилки								
4	ПЩ	5,9	6,3	6,9	7,3	7,3	7,0	6,0

1	2	3	4	5	6	7	8	9
5	ОГП	5,9	6,5	7,2	7,5	7,5	7,4	6,4
6	ОГП + ПЩ	5,9	6,6	7,2	7,7	7,7	7,3	6,7
Глина малопластичная Кошаковская + древесная пыль								
7	ПЩ	5,7	6,6	7,0	7,0	7,0	6,5	6,1
8	ОГП	5,7	6,9	7,3	7,3	7,3	6,8	6,3
9	ОГП + ПЩ	5,7	7,4	7,6	7,6	7,2	6,8	6,6

Установлено, что пустотелые и пустотело-пористые стеновые материалы из химически активированных шихт на основе механоактивированных глин могут быть получены: на основе среднепластичной Сарай-Чекурчинской глины марки 125 со средней плотностью $860 - 890 \text{ кг/м}^3$ при пустотности 55 %, марки 100 со средней плотностью $973 - 797 \text{ кг/м}^3$ при пустотности 36 - 55 %, марок 75 при пустотности 20 - 55 % со средней плотностью от 968 до 684 кг/м^3 , марок 50 пустотностью 13 - 55 % со средней плотностью от 940 до 621 кг/м^3 ; на основе умереннопластичной Шеланговской глины марок 100 пустотностью от 42 до 55 % со средней плотностью от 934 до 855 кг/м^3 , марок 75 пустотностью 36 - 55 % со средней плотностью от 990 до 725 кг/м^3 , марок 50 пустотностью от 25 до 55 % со средней плотностью от 975 до 689 кг/м^3 ; на основе малопластичной Кошаковской глины марки 100 с пустотностью 42 % и средней плотностью 940 кг/м^3 , марок 75 пустотностью от 36 до 55 % и средней плотностью от 928 до 729 кг/м^3 , марок 50 пустотностью 29 - 55 % со средней плотностью от 980 до 653 кг/м^3 .

В работе изучены механизмы повышения прочности пористого черепка при введении в шихту добавок ПЩ, ОГП, а также их смесь в оптимальных соотношениях на примере среднепластичной Сарай-Чекурчинской глины.

При увеличении количества ПЩ до оптимального количества (1,0-2,0 %) происходит увеличение концентрации флюсующего натрийсодержащего компонента добавки, который способствует снижению температуры образования стеклофазы а, следовательно, увеличению количества образующегося расплава до оптимальных значений при обжиге черепка при температуре 950°C . Очевидно это является главной причиной увеличения прочности материала, из-за увеличения площади контакта нерасплавившихся частиц кварца, полевых шпатов, аморфных составляющих за счет образования большого объема кремне-натриевой стеклофазы, способствующей при оптимальном ее количестве интенсивной цементации черепка. Кроме того, углы и грани зерен кристаллического кремнезема оплавляются (разъедаются), но в основной своей массе в реакциях образования жидкой фазы не участвуют, оставаясь вместе с кристаллическими новообразованиями элементами скелетного каркаса обожженного материала. Дальнейшее увеличение вводимого количества ПЩ (свыше 2,0 %) способствует увеличению жидкой фазы, которая более сильно интенсифицирует процесс оплавления нерастворившихся составляющих шихты, способствует более интенсивному оплавлению краев зерен кварца, увеличению аморфной фазы и снижению кристаллической фазы расплава, что приводит к снижению прочности черепка.

При введении в шихту добавки ОГП, имеющийся в ней гидраргиллит $\text{Al}(\text{OH})_3$ способствует формированию при термической обработке активной формы глинозема $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который по данным разных источников сохраняет свою активность в интервале температур от 250 до 900°C . В кристаллической фазе черепка, формирующегося при обжиге кирпича на основе среднепластичной Сарай-Чекурчинской глины с добавкой ОГП, очевидно присутствуют иголки муллита, которые формируются при взаимодействии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и аморфного кремнезема. Эти иголки муллита как бы пронизывают стеклофазу черепка, армируя ее и способствуя повышению кристалличности стеклофазы, что приводит к повышению прочности черепка.

Рост прочности пористого черепка при введении в шихту комплексной добавки (ОГП + ПЩ) объясняется дополнительным формированием новообразований в виде первичного муллита (3,43; 3,39; 2,688) и алюмосиликатной шпинели (2,256) (рис. 2), а также формированием наиболее плотной упаковки кристаллических новообразований, связанных между собой сеткой стеклофазы оптимальной толщины.

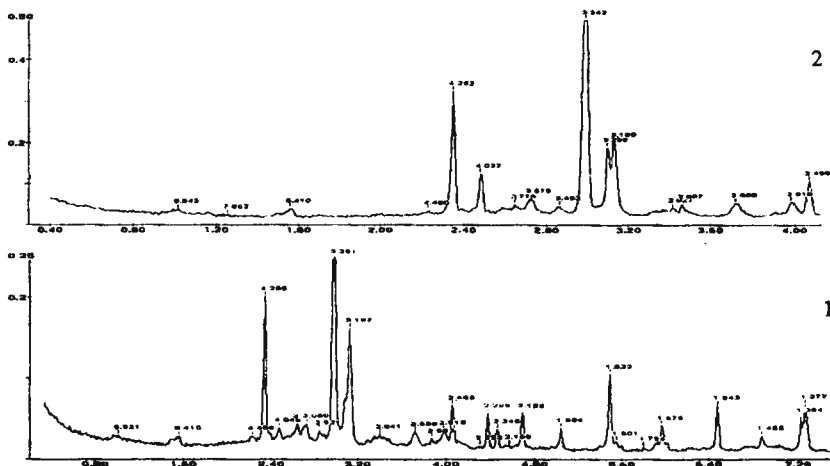


Рис. 2. Дифрактограммы обожженных при 950°C образцов на механоактивированной среднепластичной Сарай-Чекурчинской глине следующих составов: 1 – глина без добавок; 2 – глина + (ОГП+ПЩ)

В шестой главе представлены результаты исследования теплопроводности и морозостойкости пористого черепка. Теплопроводность пустотелопористых стеновых материалов рассчитывалась по формулам Некрасова В.П., Кауфмана Б.Н. и Власова О.Е. Установлено, что минимальная расчетная теплопроводность на всех трех типах исследуемых механоактивированных глин при дополнительной их химической активации и при создании стандартной технологической пустотности достигается равной 0,14–0,20 Вт/м $^\circ\text{C}$, что значительно лучше отечественных и соответствует лучшим зарубежным аналогам.

Установлено, что все испытанные составы керамических масс на основе исследуемых механоактивированных средне-, умеренно- и малопластичных глин по морозостойкости удовлетворяют требованиям ГОСТ 530-95 и ГОСТ 7025-91 и могут быть рекомендованы для производства пустотело-пористых керамических стеновых изделий.

Впервые получены математические модели зависимости прочности пористого черепка от количества и вида добавок, по которым построены линии равных уровней, позволяющие прогнозировать конечные свойства пористого черепка.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Анализ развития мирового производства стеновой керамики и современные требования ресурсо- и энергосбережения указывают на необходимость перевода отечественного кирпичного производства на преимущественный выпуск пустотело-пористых материалов со средней плотностью 600-1000 кг/м³.

2. Впервые установлены требуемые показатели средней плотности, пористости и предела прочности при сжатии черепка пустотело-пористых керамических стеновых материалов марок от 25 до 300, пустотностью от 13 % до 55 % и средней плотностью от 600 до 1000 кг/м³, и получены уравнения зависимости:

- требуемых средней плотности и пористости черепка стеновых материалов от их пустотности и средней плотности от 600 до 1000 кг/м³;
- требуемого предела прочности при сжатии черепка пустотело-пористых стеновых материалов от их пустотности и марки.

3. Установлено, что по химическому, гранулометрическому и минеральному составам распространенные в Республике Татарстан типа Сарай-Чекурчинской средне-, типа Шеланговской умеренно- и типа Коцаковской малопластичные глины в исходном состоянии не отвечает известным требованиям к глинистому сырью для производства пустотело-пористых стеновых материалов.

4. Показано, что из сырьевых смесей на основе исследованных глин в исходном состоянии и выгорающих добавок (опилок, шелухи гречихи и древесной пыли) могут быть получены пустотело-пористые стеновые материалы:

- из среднепластичной Сарай-Чекурчинской глины только марок 50 и 40 при пустотности от 36 до 55 % со средней плотностью от 990 до 630 кг/м³;
- из умереннопластичной Шеланговской глины только марок 50 и 40 при пустотности от 36 до 45 % со средней плотностью от 986 до 781;
- из малопластичной Коцаковской глины только марки 40 при пустотности 36 и 42 % со средней плотностью 941-853 кг/м³.

5. Выявлено, что механическая активация глин и введение в них химических добавок (подмыльного щелока, отхода гальванического производства или их смеси) позволяет повысить возможное предельное содержание в шихтах для получения пустотело-пористых изделий выгорающих добавок в зависимости от пластичности глин и вида добавок на величину от 13 до 44 % и повысить прочность пористого черепка более чем в 2 раза.

6. Установлено, что на основе механоактивированных глин могут быть получены пустотело-пористые изделия:

- из среднепластичной Сарай-Чекурчинской глины марки 100 со средней плотностью 887 кг/м^3 при пустотности 55 %, марок 75 при пустотности 36 - 42 % со средней плотностью от 998 до 797 кг/м^3 , марок 50 пустотностью 20 - 55 % со средней плотностью от 992 до 693 кг/м^3 ;
- из умереннопластичной Шеланговской глины марок 75 пустотностью 42 - 55 % со средней плотностью от 998 до 833 кг/м^3 , марок 50 пустотностью от 36 до 55 % со средней плотностью от 998 до 725 кг/м^3 ;
- из малопластичной Кошачковской глины марок 75 пустотностью 42 % и средней плотностью 992 кг/м^3 , марок 50 пустотностью 29 - 55 % со средней плотностью от 937 до 698 кг/м^3 .

7. Установлено, что при введении указанных в п.5 химических добавок в шихты на основе механоактивированных глин могут быть получены пустотело-пористые изделия:

- из среднепластичной Сарай-Чекурчинской глины марки 125 со средней плотностью $860 - 890 \text{ кг/м}^3$ при пустотности 55 %, марки 100 со средней плотностью $973 - 797 \text{ кг/м}^3$ при пустотности 36 - 55 %, марок 75 при пустотности 20 - 55 % со средней плотностью от 968 до 684 кг/м^3 , марок 50 пустотностью 13 - 55 % со средней плотностью от 940 до 621 кг/м^3 ;
- из умереннопластичной Шеланговской глины марок 100 пустотностью от 42 до 55 % со средней плотностью от 934 до 855 кг/м^3 , марок 75 пустотностью 36 - 55 % со средней плотностью от 990 до 725 кг/м^3 , марок 50 пустотностью от 25 до 55 % со средней плотностью от 975 до 689 кг/м^3 ;
- из малопластичной Кошачковской глины марки 100 с пустотностью 42 % и средней плотностью 940 кг/м^3 , марок 75 пустотностью от 36 до 55 % и средней плотностью от 928 до 729 кг/м^3 , марок 50 пустотностью 29 - 55 % со средней плотностью от 980 до 653 кг/м^3 .

8. Впервые получены математические модели зависимости прочности пористого черепка от содержания и вида выгорающих и химических добавок в шихты на основе исследованных глин.

9. Анализ результатов исследований методами дифференциально-термического анализа, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии керамических черепков показал, что при механоактивации глин и введении в них принятых в работе химических добавок помимо пластифицирующего их действия на шихту изменяется структура пористости, увеличивается содержание стеклофазы в результате флюсующего действия натрийсодержащих компонентов добавок, увеличивается содержание кристаллической фазы расплава черепка, что позволяет увеличить до 2-х раз его прочность и обеспечивает получение на основе принятых для исследования глин пустотело-пористых стеновых материалов марки 100 со средней плотностью ниже 1000 кг/м^3 , теплопроводностью до $0,16 \text{ Вт/м}^\circ\text{C}$ и морозостойкостью до марки 35.

10. Разработан технологический регламент на производство пустотело-пористых стеновых материалов на Казанском комбинате строительных материалов ГУП «Татарстройматериалы».

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

тах:

1. Габидуллин М.Г., Мавлюбердинов А.Р., Рахимов Р.З. Возможность получения эффективного кирпича на основе глин Приказанской зоны // Тезисы докладов 3 академических чтений «Актуальные проблемы строительного материаловедения», Саранск 1997 г., с. 87-88.

2. Габидуллин М.Г., Мавлюбердинов А.Р., Пустоселов М.В., Рахимов Р.З. Использование Сарай-Чекурчинской и Кошаковской глин в производстве эффективной керамики // Материалы международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в производстве строительных материалов», Новосибирск 1997 г., с. 16-18.

3. Мавлюбердинов А.Р., Габидуллин М.Г., Рахимов Р.З. Разработка составов масс для производства эффективного кирпича методом пластического формования // Материалы научной молодежной школы «Кластерные системы и материалы», Ижевск 1997 г., с. 28.

4. Мавлюбердинов А.Р., Пустоселов М.В., Габидуллин М.Г., Рахимов Р.З. Технология получения высокопористого кирпича // Материалы XXIX научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных работников, аспирантов, студентов российских ВУЗов с участием представителей проектных, строительных и производственных организаций, часть II, Пенза 1997 г., с. 82.

5. Мавлюбердинов А.Р., Габидуллин М.Г., Рахимов Р.З. Эффективный керамический кирпич модифицированный вторичными продуктами промышленности // Материалы всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы строительного материаловедения», Томск, 1998 г., с. 59

6. Мавлюбердинов А.Р., Габидуллин М.Г., Рахимов Р.З. Энергосберегающая технология изготовления пустотело-пористых керамических изделий // Материалы IV академических чтений «Современные проблемы строительного материаловедения», Пенза 1998 г.

7. Мавлюбердинов А.Р., Пустоселов М.В., Габидуллин М.Г. Разработка составов керамических масс на основе местного глинистого сырья // Материалы 49-й республиканской научно-технической конференции., Казань, 1998 г., с. 37-39

8. Мавлюбердинов А.Р., Габидуллин М.Г., Рахимов Р.З. Эффективный кирпич из механоактивированного глинистого сырья Приказанской зоны // Материалы научно-технической конференции «Архитектура и строительство», Томск 1999 г., с. 50-51.

9. Мавлюбердинов А.Р., Габидуллин М.Г., Рахимов Р.З. Повышение прочности пустотело-пористого кирпича на Сарай-Чекурчинской глине // Материалы юбилейной международной научно-практической конференции «Строительство-99», Ростов-на-Дону 1999 г., с. 47.

10. Мавлюбердинов А.Р., Габидуллин М.Г., Рахимов Р.З. Получение и свойства керамического пустотело-пористого кирпича на основе местного глинистого сырья // Материалы V академических чтений РААСН «Современные проблемы строительного материаловедения», Воронеж 1999 г., с. 264-266.

11. Мавлюбердинов А.Р. Изменение свойств керамических изделий при введении модифицированных органических добавок растительного происхождения // Материалы 50-й республиканской научной конференции. Сборник научных трудов аспирантов, Казань 1999 г., с 58-60.

12. Мавлюбердинов А.Р. Механохимическая активация глинистого сырья при производстве эффективного керамического кирпича на основе Кошаковской глины // Материалы 51-й республиканской научной конференции. Сборник научных трудов аспирантов, Казань 1999 г., с 63-65.

13. Королев Э.А., Морозов В.П., Бариева Э.Р., Рахимов Р.З., Габидуллин М.Г., Мавлюбердинов А.Р. Возможность использования отходов химического производства в изготовлении керамического кирпича // Актуальные экологические проблемы Республики Татарстан, Казань 2000 г., с. 136-137

14. Положительное решение по заявке на патент на изобретение. Приоритетный номер 2000111251/03(012058).

15. Мавлюбердинов А.Р., Габидуллин М.Г., Рахимов Р.З. Исследование влияния подмыльного щелока и отходов гальваники на прочность и формирование новообразований в стеновой керамике // Материалы седьмых академических чтений РААСН «Современные проблемы строительного материаловедения», Часть 1, Белгород, 2001, с. 323-330

Соискатель



Мавлюбердинов А.Р.

Корректурa автора

Подписано в печать 30.10.01г.

Заказ 439 Печать RISO

Тираж 100 экз. Бумага тип. N 1

Формат 60 84/16

Усл.- печ.л. 1,0

Учетн.- изд.л. 1,0

Печатно-множительный отдел КазГАСА
Лицензия ПД № 0229 от 26.12.2000 г.
420043, Казань, Зеленая, I

2-